

PATENT APPLICATION
Attorney Docket No. 1217-010927

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

11000 U.S. PTO
09/09/01
05/27/01


In re application of :

Yutaka ONOZAWA, : **HARD COAT FILM**
Toshio SUGIZAKI :
and Satoshi SAKURAI :

Serial No. Not Yet Assigned :

Filed Concurrently Herewith :

Pittsburgh, Pennsylvania
June 27, 2001

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

Commissioner for Patents
Washington D.C. 20231

Sir:

Attached hereto is a certified copy of Japanese Patent Application No. 2000-218934, which corresponds to the above-identified United States application and which was filed in the Japanese Patent Office on July 19, 2000.

The priority benefits provided by Section 119 of the Patent Act of 1952 are claimed for this application.

Respectfully submitted,

WEBB ZIESENHEIM LOGSDON
ORKIN & HANSON, P.C.

By _____

Kent E. Baldauf
Kent E. Baldauf, Reg. No. 25,826
Attorney for Applicants
700 Koppers Building
436 Seventh Avenue
Pittsburgh, PA 15219-1818
Telephone: 412/471-8815
Facsimile: 412/471-4094

Yutaka ONOZAWA et al.

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

J10000 U.S. PTO
09/894371
06/27/01


別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2000年 7月19日

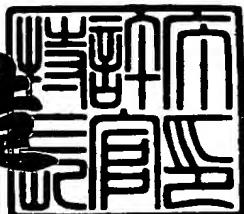
出願番号
Application Number: 特願2000-218934

出願人
Applicant(s): リンテック株式会社

2001年 3月16日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3021159

【書類名】 特許願

【整理番号】 TS-442P010

【提出日】 平成12年 7月19日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県川越市的場 2180-10

【氏名】 小野澤 豊

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県大宮市宝来 1663-1-103

【氏名】 杉崎 俊夫

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市美浜区幸町 2-10-15-105

【氏名】 桜井 哲

【特許出願人】

【識別番号】 000102980

【氏名又は名称】 リンテック株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧村 浩次

【選任した代理人】

【識別番号】 100107043

【弁理士】

【氏名又は名称】 高畠 ちより

【選任した代理人】

【識別番号】 100110917

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木亨

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9815324

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明 経田 書

【発明の名称】 ハードコートフィルム

【特許請求の範囲】

【請求項1】 同一または異種の複数の樹脂フィルムを積層してなる多層基材の一方の面に、シリコーン系ハードコート層が設けられてなることを特徴とするハードコートフィルム。

【請求項2】 前記多層基材が、同一の樹脂フィルムを複数積層してなることを特徴とする請求項1に記載のハードコートフィルム。

【請求項3】 前記多層基材が、異種の樹脂フィルムを複数積層してなることを特徴とする請求項1に記載のハードコートフィルム。

【請求項4】 前記多層基材が、耐候性樹脂フィルムと耐衝撃性樹脂フィルムとを含むことを特徴とする請求項3に記載のハードコートフィルム。

【請求項5】 前記多層基材の耐候性樹脂フィルム上にシリコーン系ハードコート層が設けられてなることを特徴とする請求項4に記載のハードコートフィルム。

【請求項6】 耐候性樹脂フィルムが、紫外線吸収剤を含む樹脂フィルムであることを特徴とする請求項4または5に記載のハードコートフィルム。

【請求項7】 耐候性樹脂フィルムが、ポリカーボネートフィルムまたはポリメチルメタクリレートフィルムであることを特徴とする請求項4または5に記載のハードコートフィルム。

【請求項8】 紫外線吸収剤を含む樹脂フィルムが、紫外線吸収剤を含むポリカーボネートフィルムまたは紫外線吸収剤を含むポリメチルメタクリレートフィルムであることを特徴とする請求項6に記載のハードコートフィルム。

【請求項9】 前記多層基材のシリコーン系ハードコート層が設けられた面の反対面に、粘着剤層を介して剥離シートが設けられてなる請求項1～8のいずれかに記載のハードコートフィルム。

【請求項10】 窓ガラスまたは窓用プラスチックボードの屋外側表面貼付用として用いられる請求項1～9のいずれかに記載のハードコートフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は新規なハードコートフィルムに関し、さらに詳しくは、優れた耐衝撃性及び耐候性などを有し、特に窓ガラスや窓用プラスチックボードなどの外側表面貼付用として好適なハードコートフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、様々な目的のために、窓ガラスや窓用プラスチックボード貼付用として、プラスチックフィルムが用いられている。例えば、窓ガラスから室内に入り込む太陽光には、可視光線以外に、紫外線や赤外線なども含まれている。太陽光に含まれる紫外線は日焼けの原因となり、人体に対する悪影響が最近指摘されており、また紫外線による包装材の劣化が原因で内容物の変質が生じることもよく知られていることである。一方、太陽に含まれる赤外線についても、直射日光による室内の温度上昇を引き起こし、夏場の冷房効果を低下させるなどの問題がある。したがって、このような好ましくない事態を避けるために、紫外線遮蔽フィルムや赤外線遮蔽フィルムが窓ガラスや窓用プラスチックボード貼付用として用いられている。また、外部から室内が見えにくくする目的で、内部防視フィルムを窓ガラスや窓用プラスチックボードに貼付することもよく行われている。さらに地震などの災害で窓ガラスが破損した場合に、ガラス破片が飛散するのを防止するために、破片飛散防止フィルムが窓ガラス貼付用として用いられている。なお、前記の紫外線遮蔽フィルム、赤外線遮蔽フィルム、内部防視フィルムは、このような破片飛散防止効果も有している。

【0003】

また、近年高速移動車両の窓ガラスを保護するために上記のようなプラスチックフィルムを使用することも検討されている。たとえば列車がトンネルを通過する際には、大きな風圧が発生し、これに付随して小石や雪塊が吹き上げられ、列車の窓ガラスを直撃することがある。したがって、この種の用途においては特に耐衝撃性に優れていることが要求され、また過酷な条件下での使用が連続するため、耐候性に優れることも求められる。

【0004】

これらの窓ガラスや、窓用プラスチックボード貼付フィルム（以下、ウインドウフィルムと称すことがある）は、その表面に通常、耐擦傷性などを付与するために電離放射線硬化型樹脂、例えばポリエステルアクリレート系、エポキシアクリレート系、ウレタンアクリレート系、ポリオールアクリレート系樹脂などを塗工し、硬化してなるハードコート層が設けられている。ところで、該ハードコート層に耐候性を付与するために、紫外線散乱剤を添加した場合、ハードコート面の耐擦傷性を減少させる要因となるし、一方紫外線吸収剤を添加した場合は、電離放射線硬化を妨げたり、耐擦傷性を下げる要因となる。したがって、従来のハードコートフィルムでは、基材フィルムに対する満足な紫外線防止を得ることは困難であった。そのため、ウインドウフィルムは、一般に窓ガラスなどの内側表面に貼付されている。これは、外側表面に貼付した場合は、フィルム表面に設けられたハードコート層や基材フィルムの紫外線による劣化が激しく、かつ表面が汚れたりして、寿命が著しく短いからである。

【0005】

このような内側表面に貼付されるハードコートフィルムでは、前記したような高速移動車両のウインドウフィルムとしては不適当である。すなわち、高速移動車両においては、屋外側から小石や雪塊の直撃を受けるため、外側表面を保護する必要があるからである。

したがって、特に屋外用ウインドウフィルムにおいて、表面硬度が高く、かつ耐衝撃性、耐候性に優れたハードコートフィルムの提供が要望されている。

【0006】

なお、特開平11-309813号公報には、「透明基材フィルムの一方の面に、紫外線遮蔽層及びシロキサン結合をもつケイ素化合物を含有するハードコート層が順次設けられたことを特徴とするハードコートフィルム」が開示されている。該公報には基材フィルムが積層フィルムであってもよい旨が記載されてはいるものの、その実施例において具体的に開示されているものは、すべて单層フィルムである。このような单層フィルムを基材とするハードコートフィルムでは、衝撃の度合によっては、ガラス破片の飛散は防止できるものの、ガラスが割れて

しまうことがある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情のもとで、優れた耐衝撃性及び耐候性などを有するとともに、表面硬度が高く、特に窓ガラスや窓用プラスチックボードなどの外側表面貼付用として好適なハードコートフィルムを提供することを目的としてなされたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明に係るハードコートフィルムは、

同一または異種の複数の樹脂フィルムを積層してなる多層基材の一方の面に、シリコーン系ハードコート層が設けられてなることを特徴としている。

本発明においては、前記多層基材が、同一の樹脂フィルムを複数積層してなる多層フィルムであってもよく、また異種の樹脂フィルムを複数積層してなる多層フィルムであってもよい。

【0009】

特に、異種の樹脂フィルムを複数積層してなる多層フィルムを用いる場合には、前記多層基材が、耐候性樹脂フィルムと耐衝撃性樹脂フィルムとを含むことが好ましい。この場合には、特に耐候性樹脂フィルム上にシリコーン系ハードコート層を設けることが望ましい。

また、耐候性樹脂フィルムとしては、紫外線吸収剤を含む樹脂フィルムあるいは、ポリカーボネートフィルムまたはポリメチルメタクリレートフィルムが好ましく、これらの中でも特に紫外線吸収剤を含むポリカーボネートフィルムまたは紫外線吸収剤を含むポリメチルメタクリレートフィルムが好ましく用いられる。

【0010】

本発明のハードコートフィルムにおいては、前記多層基材のシリコーン系ハードコート層が設けられた面の反対面に、粘着剤層を介して剥離シートが設けられてなることが好ましい。

本発明のハードコートフィルムは、窓ガラスまたは窓用プラスチックボードの

屋外側表面貼付用として好ましく用いられる。

【0011】

本発明に係るハードコートフィルムは、上記のような独特の構成をとるため、耐衝撃性及び耐候性などを有するとともに、表面高度が高く、特に窓ガラスや窓用プラスチックボードなどの外側表面貼付用として好ましく用いられる。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明についてさらに具体的に説明する。

本発明に係るハードコートフィルムは、複数の樹脂フィルムを積層してなる多層基材の一方の面に、シリコーン系ハードコート層が設けられてなることを特徴としている。

【0013】

多層基材は、同一の樹脂フィルムの積層フィルムであってもよく、また異種の樹脂フィルムの積層フィルムであってもよい。フィルムの積層数は特に限定はされず、2層以上であればよい。

このような多層基材を構成する樹脂フィルムは、特に制限はなく、様々なプラスチックフィルムの中から、状況に応じて適宜選択して用いることができる。このプラスチックフィルムとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリブテン-1などのポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、ポリエーテルサルファン系樹脂、ポリエチレンサルファイド系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、セルロースアセテートなどのセルロース系樹脂などからなるフィルムが挙げられる。これらの中でも本発明においては、ポリカーボネート系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂からなるフィルムが好ましく、特にポリカーボネートまたはポリメチルメタクリレートからなるフィルムが好ましく用いられる。

【0014】

フィルム一層当たりの膜厚は、その材質、使用目的により様々であるが、一般的には $6\sim200\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $50\sim150\mu\text{m}$ 程度が好適である。

また、この多層基材を構成する各フィルムは、所望により着色又は蒸着されていてもよく、また紫外線吸収剤を含んでいてもよい。紫外線吸収剤を含ませることで、フィルムの耐候性を向上できる。紫外線吸収剤は、高エネルギーをもつ紫外線を吸収し、無害のエネルギーに転換し、再輻射することによって、紫外線遮断効果をもたらし、またプラスチックの耐光性や耐候性を向上させるものであって、一般に、サリシレート系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、置換アクリロニトリル系、その他に大別することができる。サリシレート系紫外線吸収剤の例としては、フェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレート、p-t-ブチルフェニルサリシレートなどが挙げられ、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤の例としては、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノンなどが挙げられる。また、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の例としては、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-アミル-5'-イソブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-イソブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-イソブチル-5'-プロピルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-(1,1,3,3-テトラメチル)フェニル)ベンゾトリアゾールなどが挙げられ、置換アクリロニトリル系紫外線吸収剤の例としては、2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリル酸エチル、2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリル酸2-エチルヘキシルなどが挙げ

られる。さらに、その他紫外線吸収剤としては、例えばレゾルシノールモノベンゾエート、2,4-ジ-t-ブチルフェニル-3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、N-(2-エチルフェニル)-N'-(2-エトキシ-5-t-ブチルフェニル) 蔗酸ジアミドなどが挙げられる。なお、光安定剤として、ヒンダードアミン系のような、耐光性や耐候性を向上させるものも所望により、前記紫外線吸収剤と組み合わせて用いてもよい。本発明においては、これらの紫外線吸収剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、各フィルム中における紫外線吸収剤の含有量には特に制限はなく、紫外線吸収剤の種類やフィルムの種類などに応じて適宜選定されるが、通常は0.01～10重量%、好ましくは0.05～5重量%の範囲である。なお、光安定剤を併用する場合には、紫外線吸収剤と光安定剤との合計含有量は0.01～10重量%の範囲が好ましく、特に0.05～5重量%の範囲が好ましい。

【0015】

さらに、その各フィルムには、その表面に設けられる他の層との密着性を向上させる目的で、所望により片面又は両面に、酸化法や凹凸化法などにより表面処理を施すことができる。上記酸化法としては、例えばコロナ放電処理、クロム酸処理（湿式）、火炎処理、熱風処理、オゾン・紫外線照射処理などが挙げられ、また、凹凸化法としては、例えばサンドブラスト法、溶剤処理法などが挙げられる。これらの表面処理法は基材フィルムの種類に応じて適宜選ばれるが、一般にはコロナ放電処理法が効果及び操作性などの面から、好ましく用いられる。

【0016】

本発明で用いる多層基材は、上記のフィルムから選択される一種以上のフィルムの積層体である。ここで多層基材の全厚は、特に制限はなく、使用目的に応じて適宜選定すればよいが、通常は350μm以下、好ましくは100～250μmの範囲である。

フィルムの積層は、種々の汎用手段で行われ、たとえば接着剤あるいは粘着剤を用いた積層であってもよく、また接着剤等を用いないドライラミネーションであってもよく、さらにこれらを組合せてもよい。また、一方のフィルムの上に、他方のフィルムを形成する液状物質を塗布した後、液状物質を硬化させることで

多層基材を得ることもできる。

【0017】

なお、接着剤あるいは粘着剤としては、従来公知のアクリル系、ポリエーテル系、シリコーン系、ゴム系等の接着剤あるいは粘着剤が特に制限されることなく用いられる。接着剤あるいは粘着剤を用いる場合、その使用量には特に制限はないが、多層基材の全厚が前記の範囲内におさまるように用いる。

多層基材を、一種類のフィルムを積層して形成する場合には、前記のフィルムの中でも特にポリカーボネートまたはポリメチルメタクリレートからなるフィルムが好ましく用いられる。

【0018】

多層基材を、二種類以上のフィルムを積層して形成する場合には、それぞれ特性の異なるフィルムを組合せて用いることが好ましく、具体的には、耐候性樹脂フィルムと耐衝撃性樹脂フィルムとの組合せが特に好ましい。

ここで、耐候性樹脂フィルムとしては、屋外にて使用した際に、過酷な環境下であっても、長期にわたりフィルム外観に異常をきたさないものが好ましく用いられる（たとえば通常の未処理ポリエチレンテレフタレートフィルムでは、ほぼ1年でフィルム表面に異常が発生する）。

【0019】

本発明で好ましく用いられる耐候性フィルムとしては、たとえばアクリロニトリル・スチレン樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂、アクリロニトリル・アクリルラバー・スチレン樹脂、アクリロニトリル・塩素化ポリエチレン・スチレン樹脂等のスチレン系樹脂、あるいはポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等の樹脂からなる樹脂フィルム、およびこれらの樹脂フィルムを含む汎用樹脂フィルムに前記した紫外線吸収剤を配合したフィルム等が用いられる。これらの中でも、ポリカーボネートフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルムまたは汎用樹脂フィルムに前記した紫外線吸収剤を配合したフィルムが好ましく用いられ、特に紫外線吸収剤を配合したポリカーボネートフィルム、紫外線吸収剤を配合したポリメチルメタクリレートフィルムが好ましく用いられる。

【0020】

このような耐候性樹脂フィルムの膜厚は前記と同様であり、また各種の表面処理が施されていてもよい。

なお、本発明では、2種以上の耐候性フィルムを組合せて用いてもよく、同一種の耐候性フィルムを2層以上積層してもよい。この場合、耐候性フィルムの間に他のフィルムたとえば耐衝撃性樹脂フィルムを介在させてもよい。

【0021】

また、耐衝撃性樹脂フィルムとしては、シャルピー衝撃強さ（JIS K7111法）が $10\text{ kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$ 以上のフィルムが好ましく用いられる。この場合、耐衝撃性樹脂フィルムは単層でシャルピー衝撃強さが $10\text{ kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$ 以上になるものであってもよく、また単層でシャルピー衝撃強さが $10\text{ kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$ 以下であっても積層して $10\text{ kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$ 以上になるものであってもよい。このような耐衝撃性樹脂フィルムとしては、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等の樹脂フィルムが用いられる。これらの中でも、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートが好ましく用いられ、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。

【0022】

このような耐衝撃性樹脂フィルムの膜厚は前記と同様であり、また各種の表面処理が施されていてもよい。

なお、本発明では、2種以上の耐衝撃性フィルムを組合せて用いてもよく、同一種の耐衝撃性フィルムを2層以上積層してもよい。この場合、耐衝撃性フィルムの間に他のフィルムたとえば耐候性樹脂フィルムを介在させてもよい。

【0023】

本発明に係るハードコートフィルムは、上記のような多層基材上に、シリコーン系ハードコート層が形成されてなる。

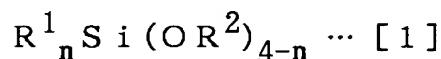
このシリコーン系ハードコート層は、シロキサン結合を有するケイ素化合物を含有する層であって、例えば無機シリカ系化合物（ポリケイ酸も含む）および／またはポリオルガノシロキサン系化合物を主成分とする層を好ましく挙げること

ができる。

【0024】

この無機シリカ系化合物やポリオルガノシロキサン系化合物、あるいはこれらの混合系は、以下のような様々な方法によって製造することができる。

例えば、一般式〔1〕



〔式中の R^1 は非加水分解性基であって、アルキル基、置換アルキル基（置換基：ハロゲン原子、エポキシ基、（メタ）アクリロイルオキシ基など）、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基、 R^2 は低級アルキル基であり、n は 0 又は 1 ~ 3 の整数である。 R^1 及び OR^2 がそれぞれ複数ある場合、複数の R^1 は同一でも異なっていてもよく、また複数の OR^2 は同一でも異なっていてもよい。〕

で表されるアルコキシシラン化合物を、塩酸や硫酸などの無機酸、シュウ酸や酢酸などの有機酸を用いて部分又は完全加水分解し、重縮合させる方法が好ましく用いられる。この場合、n が 0 の化合物、すなわちテトラアルコキシシランを完全加水分解すれば無機シリカ系のバインダーが得られるし、部分加水分解すれば、ポリオルガノシロキサン系バインダー又は無機シリカ系とポリオルガノシロキサン系との混合系バインダーが得られる。一方、n が 1 ~ 3 の化合物では、非加水分解性基を有するので、部分又は完全加水分解により、ポリオルガノシロキサン系バインダーが得られる。この際、加水分解を均一に行うために、適当な有機溶媒を用いてもよい。

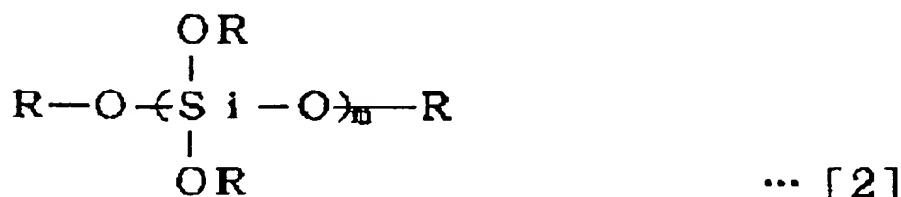
【0025】

前記一般式〔1〕で表されるアルコキシシラン化合物の例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ- n -プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ- n -ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、アーグリシドキシ

プロピルトリメトキシシラン、マークリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、マーククリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、トリビニルメトキシシラン、トリビニルエトキシシランなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、この際、必要ならば、アルミニウム化合物、例えば塩化アルミニウムやトリアルコキアルミニウムなどを適量添加することができる。さらに、別の方法として、原料のケイ素化合物にメタケイ酸ナトリウム、オルソケイ酸ナトリウム又は水ガラス（ケイ酸ナトリウム混合物）を用い、塩酸、硫酸、硝酸などの酸又は塩化マグネシウム、硫酸カルシウムなどの金属化合物を作用させ、加水分解処理する方法を用いることができる。この加水分解処理により、遊離のケイ酸が生成するが、このものは重合しやすく、原料の種類によって異なるが、鎖状、環状、網目状のものの混合物である。水ガラスから得られたポリケイ酸は、一般式 [2]

【0026】

【化1】



【0027】

（式中のmは重合度を示し、Rは水素、ケイ素又はマグネシウムやアルミニウムなどの金属である。）で表される鎖状構造のものが主体なる。このようにして、完全な無機シリカ系バインダーが得られる。なお、無機シリカ系バインダーとして、シリカゲル ($\text{SiO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$) も使用することができる。

このハードコート層においては、ハードコート性能が重要視されることから、必要な密着性が維持される範囲で、できるだけ無機シリカ系化合物を多く含む層が好適である。また、このハードコート層には、耐擦傷性が損なわれない範囲で、所望により無機系紫外線散乱剤などを含有させることができる。このハードコ

ート層は、ハードコート剤含有塗工液を、公知の方法、例えばバーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法などを用いて、多層基材上に塗工し、加熱して硬化させることにより形成することができる。

【0028】

このようにして形成されたハードコート層の厚さは、通常 $0.05\sim30\mu m$ 、好ましくは $1.0\sim20\mu m$ の範囲である。

ハードコート層は、前記した多層基材の一方の表面に形成される。多層基材が、耐候性樹脂フィルムと耐衝撃性樹脂フィルムとの積層体である場合には、耐候性樹脂フィルムの表面にハードコート層を設けることが特に好ましい。

【0029】

ハードコート層が設けられる多層基材の表面には、多層基材とハードコート層との密着性を向上させる目的で、所望により片面又は両面に、酸化法や凹凸化法などにより表面処理を施すことができる。上記酸化法としては、例えばコロナ放電処理、クロム酸処理（湿式）、火炎処理、熱風処理、オゾン・紫外線照射処理などが挙げられ、また、凹凸化法としては、例えばサンドブラスト法、溶剤処理法などが挙げられる。これらの表面処理法は基材フィルムの種類に応じて適宜選ばれるが、一般にはコロナ放電処理法が効果及び操作性などの面から、好ましく用いられる。

【0030】

また、必要に応じ、ハードコート層が設けられる多層基材の表面にはプライマー層を設けておいてもよい。このプライマーとしては特に制限はなく、従来公知のもの、例えばアクリル系、ポリエステル系、ポリウレタン系、シリコーン系、ゴム系などのプライマーを用いることができるが、耐久性及び密着性などの点から、アクリル系及びポリエステル系プライマーが好適である。このプライマーには、必要により紫外線吸収剤や光安定剤を含有させることができる。このプライマー層の厚さは、均質な塗布性及び密着性などの点から、 $0.1\sim10\mu m$ の範囲が好ましく、特に $0.5\sim5\mu m$ の範囲が好適である。

【0031】

本発明のハードコートフィルムにおいては、多層基材のハードコート層が設けられた側の反対面に、粘着剤層を介して剥離シートを設けることができる。上記粘着剤層を構成する粘着剤としては特に制限はなく、従来公知の様々な粘着剤の中から、状況に応じて適宜選択して用いることができるが、このような粘着剤としては、たとえば天然ゴム系、合成ゴム系、アクリル系、ポリビニルエーテル系、ウレタン系、シリコーン系等が挙げられる。合成ゴム系の具体例としては、スチレン-ブタジエンゴム、ポリイソブチレンゴム、イソブチレン-イソプレン、スチレン-イソプレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-エチレン-ブチレンブロック共重合体等が挙げられる。アクリル系の具体例としては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、アクリロニトリル等の単独重合体もしくは共重合体等が挙げられる。ポリビニルエーテル系の具体例としては、ポリビニルエーテル、ポリビニルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテル等が挙げられる。シリコーン系の具体例としては、ジメチルポリシロキサン等が挙げられる。これら粘着剤は、1種単独で、または2種以上を組合せて用いることができる。粘着剤には、さらに必要に応じて粘着付与剤、充填剤、軟化剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、架橋剤等を配合することができる。粘着付与剤としては、ロジン系樹脂、テルペンフェノール樹脂、テルペン樹脂、芳香族炭化水素変性テルペン樹脂、石油樹脂、クマロン・インデン樹脂、スチレン系樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂等が挙げられる。充填剤としては、亜鉛華、酸化チタン、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等が挙げられる。軟化剤としては、プロセスオイル、液状ゴム、可塑剤等が挙げられる。酸化防止剤としては、アニリド系、フェノール系、チオエステル系が挙げられる。紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系等が挙げられ、架橋剤としては、エポキシ系、イソシアナート系、金属キレート系等が挙げられる。

【0032】

これら粘着剤の中でも、特に耐候性などの点から、特にアクリル系、ウレタン系及びシリコーン系粘着剤が好適である。この粘着剤層の厚さは、通常5~10

$0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 60 \mu\text{m}$ の範囲である。また、この粘着剤層の上に設けられる剥離シートとしては、例えばグラシン紙、コート紙、ラミネート紙などの紙及び各種プラスチックフィルムに、シリコーン樹脂などの剥離剤を塗付したものなどが挙げられる。この剥離シートの厚さについては特に制限はないが、通常 $20 \sim 150 \mu\text{m}$ 程度である。本発明のハードコートフィルムは、特に窓ガラスや窓用プラスチックボードなどの外側表面貼付用として好適に用いられる。使用する場合は、剥離シートを剥がし、粘着剤層面が対象物に接するようにして貼付すればよい。また、必要であれば、本発明のハードコートフィルムのハードコート層以外の任意の層に着色・印刷を施すことができる。

【0033】

【発明の効果】

本発明に係るハードコートフィルムは、上記のような独特の構成をとるため、耐衝撃性及び耐候性などを有するとともに、表面硬度が高く、特に窓ガラスや窓用プラスチックボードなどの外側表面貼付用として好ましく用いられる。

【0034】

【実施例】

以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお、以下の実施例および比較例において、「耐候試験後の外観変化」、「耐候試験後の塗膜（ハードコート層）の密着性」、「耐候試験後の耐擦傷性」および「落球試験」の評価は次のようにして行った。

「耐候試験後の外観変化」

サンシャインスーパー・ロングライフウェザオメーター（スガ試験機株式会社製 WEL-SUN-HCH）を用い、1000時間の促進耐候試験を実施し、ハードコートフィルムの外観を目視観察した。

「耐候試験後の塗膜（ハードコート層）の密着性」

サンシャインスーパー・ロングライフウェザオメーター（スガ試験機株式会社製 WEL-SUN-HCH）を用い、1000時間の促進耐候試験を実施し、その後、JIS K5400に準拠して碁盤目テープ法にて評価した。

「耐候試験後の耐擦傷性」

サンシャインスーパー・ロングライフ・ウェザオーメーター（スガ試験機株式会社製 WEL-SUN-HCH）を用い、1000時間の促進耐候試験を実施し、その後ハードコートフィルムのハードコート層表面をスチールワール（#0000）で擦りつけた時の変化を観察し、コート層に傷がないものを○、コート層に傷がついた場合、あるいは白くなった場合を×とした。

「落球試験」

A4版のハードコートフィルムを厚さ3mmのフロートガラスに貼付し、サンプルと同じ大きさの枠を用い、ハードコート層が表面になるように地面より30cmのところに固定した。次にハードコートフィルムより上方18cmの高さから、重さ875gの鉄球をフロートガラスに貼付したハードコートフィルムに向けて落とした。この時のハードコートフィルムとフロートガラスの外観を目視観察した。ガラスに異常がないものを○、ガラスの飛散こそないが、ガラスにヒビがあるものを×とした。

【0035】

【実施例1】

基材フィルムとして、厚さ $100\mu\text{m}$ のポリカーボネートフィルム（三省物産（株）製レキサン8010）を用い、この片面に紫外線吸収剤含有アクリル樹脂（日本ダクロシャムロック製ソルガードプライマー85B-2）を乾燥膜厚が $5\mu\text{m}$ になるように、マイヤーバーで塗工し、 100°C で1分間乾燥させプライマー層（密着向上層）を設けた。さらにこのコート面の上にシリコーン系ハードコート剤（日本ダクロシャムロック製ソルガードNP-730）の乾燥膜厚が $3\mu\text{m}$ になるようにマイヤーバーで塗工し、 130°C で3分間乾燥させハードコートフィルムを得た。これを材料①とした。

【0036】

次ぎに厚さ $50\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム（東洋紡績（株）製A4300、シャルピー衝撃強さ $25\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$ ）にアクリル系粘着剤（リンクテック（株）製PU-V）をコンマコーティングにて塗工した後、 100°C で3分間乾燥させ $15\mu\text{m}$ の粘着剤層を形成し、前記粘着剤層面にシリコーン系ハードコ

ート剤が塗布されていない材料①のポリカーボネートフィルム面と貼り合せ材料②とした。

【0037】

さらに材料②のポリエチレンテレフタレートフィルム面に、上記と同様に $8 \mu m$ のアクリル系粘着剤層を設け厚さ $50 \mu m$ のポリエチレンテレフタレートフィルム（上記と同じ）を貼り合わせ材料③とした。

さらに上記と同様の操作を繰り返し、 $8 \mu m$ のアクリル系粘着剤層を設け、厚さ $50 \mu m$ のポリエチレンテレフタレートフィルム（上記と同じ）を貼り合わせ材料④とした。

【0038】

さらに上記と同様の操作を繰り返し、材料④のポリエチレンテレフタレート面に $20 \mu m$ のアクリル系粘着剤層を設け、該粘着剤層に厚さ $38 \mu m$ のポリエチレンテレフタレート剥離フィルム（リンテック（株）製 SP-PET3811）のシリコーン樹脂塗布面を貼り合わせ、図1に示す構成のハードコート積層フィルムを得た。

【0039】

【実施例2】

基材フィルムとして、厚さ $100 \mu m$ のポリカーボネートフィルム（三省物産（株）製レキサン8010）を用い、この片面に紫外線吸収剤含有アクリル樹脂（日本ダクロシャムロック製ソルガードプライマー85B-2）を乾燥膜厚が $5 \mu m$ になるように、マイヤーバーで塗工し、 $100^\circ C$ で1分間乾燥させプライマー層（密着向上層）を設けた。さらにこのコート面の上にシリコーン系ハードコート剤（日本ダクロシャムロック製ソルガードNP-730）の乾燥膜厚が $3 \mu m$ になるようにマイヤーバーで塗工し、 $130^\circ C$ で3分間乾燥させハードコートフィルムを得た。これを材料①とした。

【0040】

次ぎに厚さ $50 \mu m$ のポリエチレンテレフタレートフィルム（東洋紡績（株）製A4300、シャルピー衝撃強さ $25 \text{ kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$ ）にアクリル系粘着剤（リンテック（株）製PU-V）をコンマコーテーにて塗工した後、 $100^\circ C$ で3分間

乾燥させ $15 \mu m$ の粘着剤層を形成し、該粘着剤層にシリコーンハードコート剤が塗布されていない材料①のポリカーボネートフィルム面と貼り合せ材料②とした。

【0041】

さらに材料②のポリエチレンテレフタレートフィルム面に、上記と同様に $20 \mu m$ のアクリル系粘着剤層を設け、該粘着剤層に厚さ $38 \mu m$ の剥離フィルム（リンテック（株）製 SP-PET 3811）のシリコーン樹脂塗布面を貼り合わせ、図2に示す構成のハードコート積層フィルムを得た。

【0042】

【実施例3】

基材フィルムとして、厚さ $100 \mu m$ のポリカーボネートフィルム（三省物産（株）製レキサン8010）を用い、この片面に紫外線吸収剤含有アクリル樹脂（日本ダクロシャムロック製ソルガードプライマー85B-2）を乾燥膜厚が $5 \mu m$ になるように、マイヤーバーで塗工し、 $100^\circ C$ で1分間乾燥させプライマー層（密着向上層）を設けた。さらにこのコート面の上にシリコーン系ハードコート剤（日本ダクロシャムロック製ソルガードNP-730）の乾燥膜厚が $3 \mu m$ になるようにマイヤーバーで塗工し、 $130^\circ C$ で3分間乾燥させハードコートフィルムを得た。これを材料①とした。

【0043】

次ぎに、厚さ $38 \mu m$ の剥離フィルム（リンテック（株）製 SP-PET 3811）のシリコーン樹脂塗布面に、アクリル樹脂系粘着剤（リンテック（株）製 PU-V）をコンマコーティングにて塗工した後、 $100^\circ C$ で3分間乾燥させ $15 \mu m$ の粘着剤層を形成し、該粘着剤層面にシリコーン系ハードコート剤が塗布されていない材料①のポリカーボネートフィルム面と貼り合せ材料②とした。

【0044】

さらに別に用意した厚さ $38 \mu m$ の剥離フィルム（リンテック（株）製 SP-PET 3811）のシリコーン樹脂塗布面に、上記と同様にアクリル系粘着剤をコンマコーティングにて塗工した後、 $100^\circ C$ で3分間乾燥させ $20 \mu m$ の粘着剤層を形成し、さらに別に用意していた厚さ $100 \mu m$ のポリカーボネートフィルム

(三省物産(株)製レキサン8010、シャルピー衝撃強さ20kg-cm/cm²)と貼り合わせて材料③とした。

【0045】

次ぎに材料②の剥離フィルムを剥しながら、材料③のポリカーボネートフィルム面と貼り合わせ、図3に示す構成のハードコート積層フィルムを得た。

【0046】

【比較例1】

基材フィルムとして、厚さ100μmのポリカーボネートフィルム(三省物産(株)製レキサン8010)を用い、この片面に紫外線吸収剤含有アクリル樹脂(日本ダクロシャムロック製ソルガードプライマー85B-2)を乾燥膜厚が5μmになるように、マイヤーバーで塗工し、100℃で1分間乾燥させプライマー層(密着向上層)を設けた。さらにこのコート面の上にシリコーン系ハードコート剤(日本ダクロシャムロック製ソルガードNP-730)の乾燥膜厚が3μmになるようにマイヤーバーで塗工し、130℃で3分間乾燥させハードコートフィルムを得た。これを材料①とした。

【0047】

次ぎに、別に用意した厚さ38μmの剥離フィルム(リンテック(株)製SP-PET3811)のシリコーン樹脂塗布面に、アクリル系粘着剤(リンテック(株)製PU-V)をコンマコーティングにて塗工した後、100℃で3分間乾燥させ20μmの粘着剤層を形成し、該粘着剤層面にシリコーン系ハードコート剤が塗布されていない材料①のポリカーボネートフィルム面と貼り合わせ、図4に示す構成のハードコートフィルムを得た。

【0048】

【比較例2】

基材フィルムとして、厚さ50μmのポリエチレンテレフタレートフィルム(東洋紡績(株)製A4300)を用い、この片面にアクリル系紫外線硬化型ハードコート剤(東亜合成製アロニックスUV-3701)を乾燥膜厚が3μmになるようにマイヤーバーで塗工し、光量250mJ/cm²の紫外線を照射し、ハードコートフィルムを得た。次ぎにこのポリエチレンテレフタレートフィルムの

上記ハードコート剤が塗布されていない面にアクリル系粘着剤（リンテック（株）製PU-V）をコンマコーティングにて塗工した後、100℃で3分間乾燥させ20μmの粘着剤層を形成し、厚さ38μmの剥離フィルム（リンテック（株）製SPPET3811）を貼り合わせ、図5に示す構成のハードコートフィルムを得た。

【0049】

【表1】

	耐候試験後			落球試験
	外観変化	塗膜の密着性	耐擦傷性	
実施例1	異常なし	○	○	○
実施例2	異常なし	○	○	○
実施例3	異常なし	○	○	○
比較例1	異常なし	○	○	×
比較例2	塗膜の黄変	×	×	×

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で製造したハードコートフィルムの概略断面図である。

【図2】実施例2で製造したハードコートフィルムの概略断面図である。

【図3】実施例3で製造したハードコートフィルムの概略断面図である。

【図4】比較例1で製造したハードコートフィルムの概略断面図である。

【図5】比較例2で製造したハードコートフィルムの概略断面図である。

【符号の説明】

PC：ポリカーボネートフィルム

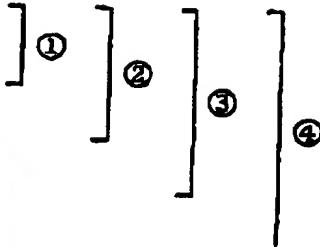
PET：ポリエチレンテレフタレートフィルム

UVハードコート：紫外線硬化型ハードコート

【書類名】 図面

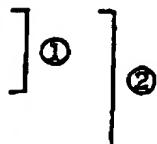
【図1】

シリコーン系ハードコート
紫外線吸収剤含有アクリル樹脂
PC 100 μm
接着剤層 15 μm
PET 50 μm
接着剤層 8 μm
PET 50 μm
接着剤層 8 μm
PET 50 μm
接着剤層 20 μm
剥離フィルム PET 38 μm



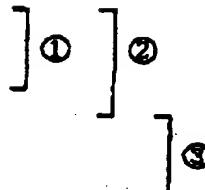
【図2】

シリコーン系ハードコート
紫外線吸収剤含有アクリル樹脂
PC 100 μm
接着剤層 15 μm
PET 50 μm
接着剤層 20 μm
剥離フィルム PET 38 μm



【図3】

シリコーン系ハードコート
紫外線吸収剤含有アクリル樹脂
PC 100 μm
接着剤層 15 μm
PC 100 μm
接着剤層 20 μm
剥離フィルム PET 38 μm



【図4】

シリコーン系ハードコート
紫外線吸収剤含有アクリル樹脂
PC 100 μm
接着剤層 20 μm
剥離フィルム PET 38 μm



【図5】

アクリル系UVハードコート
PET 50 μm
接着剤層 20 μm
剥離フィルム PET 38 μm

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた耐衝撃性及び耐候性などを有するとともに、表面硬度が高く、特に窓ガラスや窓用プラスチックボードなどの外側表面貼付用として好適なハードコートフィルムを提供すること。

【解決手段】 本発明に係るハードコートフィルムは、同一または異種の複数の樹脂フィルムを積層してなる多層基材の一方の面に、シリコーン系ハードコート層が設けられてなることを特徴としている。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000102980]

1. 変更年月日 1990年 8月13日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都板橋区本町23番23号

氏 名 リンテック株式会社